

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA CON MENCIÓN EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**CONSISTENCIA TERMODINÁMICA DE DATOS EN ELV  
UTILIZANDO TÉCNICAS LIBRES DE MODELOS**

**POR**

**ELIZABETH JOHANNA LAM ESQUENAZI**

**PROF. PATROCINANTES: DR. HUGO SEGURA  
DR. JAIME WISNIAK  
PROF. COMISIÓN: DR. PEDRO TOLEDO**

**2000**

# SUMARIO

En el presente estudio se desarrollan métodos para examinar la consistencia termodinámica de datos de ELV de sistemas binarios y ternarios, completamente miscibles y a bajas presiones. Se aplicaron técnicas de discretización basadas en métodos libres de modelos sobre la ecuación de Gibbs-Duhem y la ecuación de Barker. Se analizan las potencialidades de técnicas computacionales libres de modelos sugeridas por Mixon et. al. (1965) las que en el caso de sistemas binarios fueron extendidas a la obtención directa de la función volatilidad ponderada. El método de discretización de Mixon et. al. fue extendido a la aplicación de sistemas ternarios, lo que permitió obtener directamente información numérica de energías de Gibbs en exceso, presentándose en este último caso dos enfoques para la solución numérica.

Dado que los métodos libres de modelo presentan una gran dependencia de las correlaciones incorporadas en el análisis, se requiere efectuar una exhaustiva evaluación estadística de cada correlación asociada, es el caso por ejemplo de las presiones de vapor de los componentes puros, en la cual se utilizó el principio de máxima verosimilitud para la parametrización.

En el caso de sistemas binarios, se crearon bases de datos conteniendo información isotérmica a presión variable e isobárica a temperatura variable, las cuales representan gran cantidad de sistemas experimentales considerando: Presencia de azeotropía, diferencias de presiones de vapor y temperaturas de saturación de los componentes puros, coeficientes de actividad a dilución infinita y rango de entalpía en exceso. Los sistemas generados fueron perturbados aleatoriamente, obteniéndose de este modo una representación de sistemas reales con ruido experimental pero exentos de errores sistemáticos, es decir, a priori se sabe que cada dato es termodinámicamente consistente (a diferencia de un sistema experimental real). Se aplicó el método propuesto sobre cada sistema generado, lo que permitió generar criterios de consistencia fundamentados en el comportamiento de una gran diversidad de sistemas experimentales.

Los métodos tanto para sistemas binarios como ternarios requieren expresar la temperatura (para el caso de sistemas isobáricos) o la presión (para sistemas isotérmicos) en términos de la composición. En la parametrización de estas correlaciones se aplicó el principio de máxima verosimilitud en conjunto con un análisis bootstrap, esta última técnica introducida por primera vez en un test de consistencia termodinámica, de gran atractivo debido a que permite realizar inferencias acerca del ajuste y tiene la capacidad de eliminar el efecto outliers.